

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平10-36156

(43)【公開日】

平成10年(1998)2月10日

## Public Availability

(43)【公開日】

平成10年(1998)2月10日

## Technical

(54)【発明の名称】

セメント混和剤

(51)【国際特許分類第6版】

C04B 24/30

C08G 69/42 NSN

69/50 NRH

73/10 NTE

// C04B103:30

【FI】

C04B 24/30 Z

A

C08G 69/42 NSN

69/50 NRH

73/10 NTE

【請求項の数】

12

【出願形態】

OL

【全頁数】

9

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 36156

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) February 10 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) February 10 days

(54) [Title of Invention]

CEMENT MULLING AGENT

*binding agent*

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C04B 24/30

C08G 69/42 NSN

69/50 NRH

73/10 NTE

//C04B103:30

[FI]

C04B 24/30 Z

A

C08G 69/42 NSN

69/50 NRH

73/10 NTE

[Number of Claims]

12

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

9

## Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平8-197252

Japan Patent Application Hei 8 - 197252

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成8年(1996)7月26日

1996 (1996) July 26 days

## Parties

## Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003126

3,126

【氏名又は名称】

[Name]

三井東圧化学株式会社

MITSUI TOATSU CHEMICALS INC. (DB 69-053-6982 )

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

## Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

富田 嘉彦

Tomita Yoshihiko

【住所又は居所】

[Address]

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東  
圧化学株式会社内Inside of Yamaguchi Prefecture Shimonoseki City Hikoshima  
Sakomachi 7 Chome 1-1 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB  
69-053-6982 )

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

土井 清人

Doi Kiyoto

【住所又は居所】

[Address]

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東  
圧化学株式会社内Inside of Yamaguchi Prefecture Shimonoseki City Hikoshima  
Sakomachi 7 Chome 1-1 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB  
69-053-6982 )

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

前浜 充宏

Maehama Mitsuhiro

【住所又は居所】

[Address]

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東  
圧化学株式会社内Inside of Yamaguchi Prefecture Shimonoseki City Hikoshima  
Sakomachi 7 Chome 1-1 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB  
69-053-6982 )

(72)【発明者】

【氏名】

初治 尚和

【住所又は居所】

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東  
庄化学株式会社内**Abstract**

(57)【要約】

【課題】

凝結遅延がなく、優れた流動効果とスランプロ  
ス抑制効果及び材料分離抵抗性を示す。

【解決手段】

ポリアスパラギン酸またはその塩(A)とポリアス  
パラギン酸またはその塩(A)とホルムアルデヒド  
共縮合が可能な単量体(B)とスルホン基を生成  
する化合物(C)からなるホルムアルデヒド共縮合  
体であるセメント混和剤。**Claims**

【特許請求の範囲】

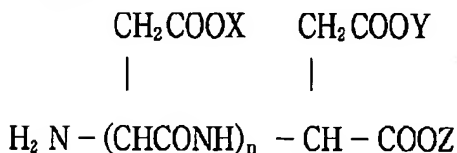
【請求項 1】

ポリアスパラギン酸またはその塩(A)とポリアス  
パラギン酸またはその塩(A)とホルムアルデヒド  
共縮合が可能な単量体(B)とスルホン基を生成  
する化合物(C)からなるホルムアルデヒド共縮合  
体であるセメント混和剤。

【請求項 2】

ポリアスパラギン酸またはその塩(A)が下記一  
般式(I)で示す請求項 1 記載のセメント混和剤。

一般式(I)

ここで、X、Y、Z: アルカリ金属、アルカリ土類金  
属、アンモニウム、アミン、置換アミン

重合度 n: 3~300 の整数

69-053-6982 )

(72) [Inventor]

[Name]

Naokazu Hatsuji

[Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Shimonoseki City Hikoshima  
Sakomachi 7 Chome 1-1 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB  
69-053-6982 )

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

There is not a cementation lag, it shows flow effect and slump  
loss supression effect and material separation resistance  
which are superior.

[Means to Solve the Problems]

poly asparagine acid or its salt (A ) with poly asparagine acid  
or its salt (A ) with monomer where formaldehyde  
cocondensation is possible (B ) with cement mulling agent,  
which is a formaldehyde cocondensate which consists of  
compound (C ) which forms sulfone group

[Claim(s)]

[Claim 1]

poly asparagine acid or its salt (A ) with poly asparagine acid  
or its salt (A ) with monomer where formaldehyde  
cocondensation is possible (B ) with cement mulling agent,  
which is a formaldehyde cocondensate which consists of  
compound (C ) which forms sulfone group

[Claim 2]

cement mulling agent. which is stated in Claim 1 which poly  
asparagine acid or its salt (A ) shows with below-mentioned  
General Formula (I )

General Formula (I )

Here, X, Y, Z: alkali metal, alkaline earth metal,  
ammonium, amine, substituted amine

integer of degree of polymerization n: 3~300

## 【請求項 3】

ポリアスパラギン酸またはその塩(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)がメラミンまたはその誘導体、フェノールまたはその誘導体、尿素またはその誘導体、アミノベンゼンスルホン酸またはその誘導体、アルキルベンゼンスルホン酸またはその誘導体からなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物である請求項 1 記載のセメント混和剤。

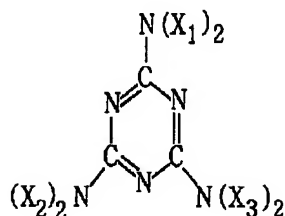
## 【請求項 4】

スルホン基を生成する化合物(C)が、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、発煙硫酸、二酸化硫黄からなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物からなる請求項 1 記載のセメント混和剤。

## 【請求項 5】

メラミンまたはその誘導体が、下記的一般式(II)で示す請求項 3 記載のセメント混和剤。

## 一般式(II)

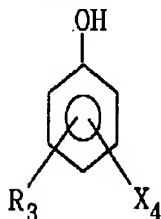


ここで、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ :H、 $\text{CH}_2\text{OH}$  または  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Y}$   
Y:アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミン、置換アミン

## 【請求項 6】

フェノールまたはその誘導体が、下記的一般式(III)で示す請求項 3 記載のセメント混和剤。

## 一般式(III)



## [Claim 3]

poly asparagine acid or its salt (A) with cement mulling agent, which is stated in the Claim 1 which is a compound of one, two or more kinds which is chosen from group where monomer (B) where formaldehyde cocondensation is possible consists of melamine or its derivative, phenol or its derivative, urea or its derivative, amino benzenesulfonic acid or its derivative, alkylbenzene sulfonic acid or its derivative

## [Claim 4]

compound (C) which forms sulfone group, cement mulling agent, which is stated in the Claim 1 which consists of compound of one, two or more kinds which is chosen from group which consists of sodium sulfite, sodium bisulfite, sodium pyrosulfite, fuming sulfuric acid, sulfur dioxide

## [Claim 5]

melamine or its derivative, cement mulling agent, which is stated in Claim 3 which is shown with below-mentioned General Formula (II)

## General Formula (II)

Here,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ :H、 $\text{CH}_2\text{OH}$  or  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Y}$

Y: alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, amine, substituted amine

## [Claim 6]

phenol or its derivative, cement mulling agent, which is stated in Claim 3 which is shown with below-mentioned general formula (III)

## general formula (III)

ここで、 $X_4$ :H、 $\text{CH}_2\text{OH}$  または  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Y}$ 、スルホン基またはそのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩

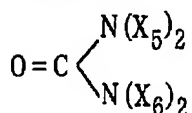
Y: アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミン、置換アミン

$R_3$ : H または炭素数 1~6 のアルキル基

【請求項 7】

尿素またはその誘導体が、下記の一般式(IV)で示す請求項 3 記載のセメント混和剤。

一般式(IV)



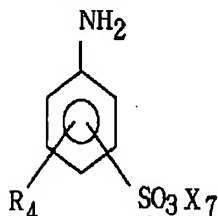
ここで、 $X_5$ 、 $X_6$ : H、 $\text{CH}_2\text{OH}$  または  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Y}$

Y: アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミン、置換アミン

【請求項 8】

アミノベンゼンスルホン酸またはその誘導体、アルキルベンゼンスルホン酸またはその誘導体が、下記の一般式(V)で示す請求項 3 記載のセメント減水剤。

一般式(V)



ここで、 $X_7$ : H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミン、置換アミン

$R_4$ : H または炭素数 1~6 のアルキル基

【請求項 9】

ポリアスパラギン酸またはその塩(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)がメラミンである請求項 1 または 3 記載のセメント混和剤。

【請求項 10】

ポリアスパラギン酸またはその塩(A)とホルムアル

Here,  $X_4$ : H,  $\text{CH}_2\text{OH}$  or  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Y}$ , sulfone group or alkali metal salt, alkaline earth metal salt, ammonium salt, amine salt, substituted amine salt

Y: alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, amine, substituted amine

alkyl group of  $R_3$ : H or carbon number 1~6

[Claim 7]

urea or its derivative, cement mulling agent, which is stated in Claim 3 which is shown with below-mentioned General Formula (IV)

General Formula (IV)

Here,  $X_5$ ,  $X_6$ : H,  $\text{CH}_2\text{OH}$  or  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Y}$

Y: alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, amine, substituted amine

[Claim 8]

amino benzenesulfonic acid or its derivative, alkylbenzene sulfonic acid or its derivative, cement dewatering agent, which is stated in Claim 3 which is shown with below-mentioned General Formula (V)

General Formula (V)

Here,  $X_7$ : H, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, amine, substituted amine

alkyl group of  $R_4$ : H or carbon number 1~6

[Claim 9]

poly asparagine acid or its salt (A) with cement mulling agent, which is stated in the Claim 1 or 3 where monomer (B) where formaldehyde cocondensation is possible is melamine

[Claim 10]

poly asparagine acid or its salt (A) with cement mulling

ルデヒド共縮合が可能な単量体(B)がフェノールである請求項 1 または 3 記載のセメント混和剤。

【請求項 11】

ポリアスパラギン酸またはその塩(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)が尿素である請求項 1 または 3 記載のセメント混和剤。

【請求項 12】

ポリアスパラギン酸またはその塩(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)がアミノベンゼンスルホン酸である請求項 1 または 3 記載のセメント混和剤。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セメントまたはセメント組成物の混和剤に関するものであり、詳しくはセメントペースト、モルタル、コンクリート等の水硬性セメント組成物を混練する際に添加し、そのワーカビリティを改良するセメント用混和剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、セメントに添加される有機化合物、特にセメント減水剤としては、各種のものが知られている。

代表的なものとしては、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド高縮合物の塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩、リグニンスルホン酸塩、アミノスルホン酸縮合物の塩、オキシカルボン酸などが知られている。

これらの化合物をセメント、水、骨材からなる混練物に添加すると、混練時の水量を減少させても十分なワーカビリティが得られる。

そのため作業性が向上するという利点があり、また水セメント比を小さくできることからセメントペースト、モルタル、コンクリート等の水硬性セメント組成物の強度増強に役立っている。

【0003】

しかしながら、一般にセメントペースト、モルタル、コンクリート等の水硬性セメント組成物は、混練後の時間の経過とともに、流動性が失われ

agent, which is stated in the Claim 1 or 3 where monomer (B) where formaldehyde cocondensation is possible is phenol

[Claim 11]

poly asparagine acid or its salt (A) with cement mulling agent, which is stated in the Claim 1 or 3 where monomer (B) where formaldehyde cocondensation is possible is urea

[Claim 12]

poly asparagine acid or its salt (A) with cement mulling agent, which is stated in the Claim 1 or 3 where monomer (B) where formaldehyde cocondensation is possible is amino benzenesulfonic acid

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

It is something regarding mulling agent for cement where this invention being something regarding mulling agent of cement or cement composition, adds details to occasion where cement paste, mortar, concrete or other hydraulic cement composition is kneaded, improves the workability.

[0002]

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

Until recently, various ones are known as organic compound, especially cement dewatering agent which is added to cement.

Making representative ones, the;  $\beta$ -naphthalene sulfonic acid formaldehyde high condensate salt, hydroxy carboxylic acid etc of salt, lignin sulfonic acid salt, amino sulfonic acid condensate of the salt, melamine sulfonic acid formaldehyde condensate is known.

When these compound cement, water, are added to kneaded substance which consists of aggregate, decreasing water amount at time of kneading, satisfactory workability is acquired.

Because of that there is a benefit that workability improves, from the fact that in addition water cement ratio can be made small it is been useful to intensity reinforcement of cement paste, mortar, concrete or other hydraulic cement composition.

[0003]

But, as for cement paste, mortar, concrete or other hydraulic cement composition, with passage of time after kneading, flow property is lost generally.

る。

この現象は前記のセメント減水剤として添加される有機化合物を用いた場合、特に高性能減水剤として代表的な $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド高縮合物の塩等を用いた場合は顕著であり、コンクリートの配合によっては、混練後 30 分を経過しないうちにスランプが半分以下になる現象が認められる。

このスランプロスが大きいという現象によって、以下のような問題点が発生する。

すなわち、実施工上はコンクリート組成物をポンプ圧送する場合があるが、その時に休憩時間や各種トラブルで圧送を一時的に中断した際、再開時に圧送圧が急激に増大したり、場合によってはポンプや配管が閉塞することがある。

また、流動性が低下しているが為に、型枠内で十分に締め固められなく、欠陥部が発生することがある。

【0004】

それ故スランプロスを抑制するために、過去に様々な減水剤が開発されている。

例えば、コンクリート中のアルカリで官能基が解離するもの、いわゆる徐放型の高性能減水剤(特公昭 63-5346 号公報)が知られている。

また、アルカリ中で加水分解されることにより新たに官能基が出現し、スランプロスを抑制する水溶性ビニル共重合体類(特公平 6-60042 号公報)も知られている。

さらには分子鎖の立体障害によりスランプを保持する目的で、不飽和結合を有するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体及び/または不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合体類(特公昭 59-18338 号公報、特公平 2-7897 号公報、特公平 2-7898 号公報、特公平 2-7901 号公報、特公平 2-8983 号公報、特公平 2-11542 号公報、特公平 5-11057 号公報、特公平 6-88817 号公報)等の水溶性ビニル共重合体(これらを総称してポリカルボン酸系と以下に述べる)が挙げられる。

As for this phenomena when organic compound which is added as aforementioned cement dewatering agent is used, when representative;  $\beta$ -naphthalene sulfonic acid formaldehyde high condensate uses salt etc as the especially high performance dewatering agent, being remarkable, with combination of concrete, while elapsing, phenomena where slump becomes half or below can recognize 30 min after kneading.

With phenomena that, like below problem occurs this slump loss is large.

With respect to namely, execution manufacture there are times when the pump transport it does concrete composition, but that time break and occasion wherewith various trouble pneumatic transport is discontinued in transient, when reopening pneumatic transport pressure increasing suddenly, when depending pump and pipe are plugged, is.

In addition, flow property has decreased, but for sake of, inside the form compaction and defective part occur have in satisfactory.

[0004]

Therefore in order to control slump loss, various dewatering agent are developed in past.

With alkali in for example concrete functional group dissociated those which are done. high performance dewatering agent (Japan Examined Patent Publication Sho 63-5346 disclosure) of so-called controlled release type is known.

In addition, functional group appears anew by hydrolysis being done in the alkali, also water solubility vinyl copolymer (Japan Examined Patent Publication Hei 6-60042 disclosure) which control slump loss are informed.

Furthermore with objective which keeps slump with geometric constraint of the molecular chain, you can list copolymer (Japan Examined Patent Publication Sho 59-18338 disclosure, Japan Examined Patent Publication Hei 2-7897 disclosure, Japan Examined Patent Publication Hei 2-7898 disclosure, Japan Examined Patent Publication Hei 2-7901 disclosure, Japan Examined Patent Publication Hei 2-8983 disclosure, Japan Examined Patent Publication Hei 2-11542 disclosure, Japan Examined Patent Publication Hei 5-11057 disclosure, Japan Examined Patent Publication Hei 6-88817 disclosure) or other water solubility vinyl copolymer (generic doing these, you express to polycarboxylic acid system and below.) of polyalkylene glycol monoester monomer and the(meth) acrylic acid monomer and/or unsaturated G carboxylic acid type monomer which possess unsaturated bond.

さらには、芳香族化合物にポリアルキレングリコール鎖を導入した縮合体(特開平 6-340459 号公報)も最近開発されている。

【0005】

しかしながら、これらの化合物は優れた流動効果を示す反面、各種の問題点を有している。

まず、コンクリート中のアルカリと作用する徐放型の高性能減水剤やアルカリ加水分解されて新たに官能基を補充しスランブスを抑制する水溶性ビニル共重合体類の場合は、化合物中にカルボキシル基が経時で現れてくる。

このカルボキシル基はカルシウムイオンとの結合力が大きい。

それ故に、これらの化合物はセメント中のカルシウムイオンを捕捉し、硬化遅延が大きくなるという問題点がある。

【0006】

また、分子内にオキシアルキレン鎖を有するポリカルボン酸系は、空気連行性が大きく、コンクリート中の空気量を調節することが難しい。

現実には消泡剤を使用して空気量をコントロールしているが、コンクリートミキサーでの混練条件やミキサー車のアジテーター条件や搬送時間により、大きく空気量変動し、使用しにくいという問題点がある。

更には、スランブの大きい、すなわち、柔らかいモルタル或いはコンクリートを使用する場合には材料分離を引き起こす場合があり、問題となっている。

【0007】

また、芳香族化合物にポリアルキレングリコール鎖を導入した縮合体に関しては、分子内にオキシアルキレン鎖を有するポリカルボン酸系並の流動効果が認められないという問題点がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはこれらの問題点を解決するために、鋭意検討した結果、ある特定の分子構造をもつ化合物が空気連行性を示すことなく、優れた分散効果とスランブ保持効果を示し、更に顕著な材料分離抵抗性を有することを見出し、本発明をなすに至った。

Furthermore, also condensate (Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-340459 disclosure) which introduces polyalkylene glycol chain into the aromatic compound is recently developed.

【0005】

But, these compound while flow effect which is superior is shown, have had various problem.

First, alkali in concrete high performance dewatering agent and alkali hydrolysis of controlled release type which operates being done, it adds functional group anew and in case of water solubility vinyl copolymer which control slump loss, carboxyl group being passage of time in the compound, it appears.

This carboxyl group bonding force of calcium ion is large.

Therefore, calcium ion in cement trapping it does these compound, there is a problem that curing delay becomes large.

【0006】

In addition, as for polycarboxylic acid system which possesses oxyalkylene chain in the intramolecular, air permeability is large, adjusts amount of air in concrete is difficult.

Using foam inhibitor to actuality, it controls amount of air, but is difficult to use largely there is a problem that with concrete mixer amount of air fluctuates with agitator condition and conveying time of kneading condition and the mixer car.

Furthermore, slump it is large, when namely, soft mortar or concrete is used, there are times when material separation is caused, have become the problem.

【0007】

In addition, there is a problem that it cannot recognize flow effect like polycarboxylic acid type which possesses oxyalkylene chain in intramolecular in regard to condensate which introduces polyalkylene glycol chain into aromatic compound.

【0008】

[Means to Solve the Problems]

these inventors in order to solve these problem, dispersive effect and slump holding effect which are superior result of diligent investigation, without compound which has a certain specific molecular structure showing air permeability, are shown, furthermore marked material separation resistance possesses, discovering, forming this invention it reached point



本発明をなすに至った。

【0009】

即ち、本発明はポリアスパラギン酸またはその塩(A)とポリアスパラギン酸またはその塩(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)とスルホン基を生成する化合物(C)からなるホルムアルデヒド共縮合体であるセメント混和剤に関する。

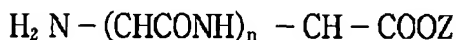
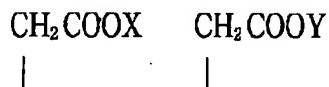
【0010】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられるポリアスパラギン酸またはその塩(A)は、

一般式(I)



ここで、X、Y、Z:アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミン、置換アミン

n:3~300の整数

で示され、その合成方法としては、アスパラギン酸をホスゲンによりN-カルボン酸無水物にしてから重合させる方法や、アスパラギン酸を加熱してポリコハク酸イミドにした後、アルカリで加水分解して得る方法等が知られている。

本発明に用いられるポリアスパラギン酸またはその塩は、何れの方法により製造したもので良く、必要により公知の方法に従って精製することができる。

また、その塩としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、或いはメチルアミン、(モノ、ジ、もしくはトリ)エタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアミン塩などをもちいることができる。

【0011】

ポリアスパラギン酸中のアスパラギン酸単位は、D体、L体、DL体の何れでも良い。

また、ポリマー鎖の結合には、アスパラギン酸単位の $\alpha$ -カルボキシル基によるアミド結合と、 $\beta$ -カルボキシル基によるアミド結合の2つがあるが、 $\alpha/\beta$ の割合に特に制限はない。

of.

[0009]

Namely, this invention poly asparagine acid or its salt (A) with poly asparagine acid or its salt (A) with monomer where formaldehyde cocondensation is possible (B) with regards cement mulling agent which is a formaldehyde cocondensate which consists of compound (C) which forms sulfone group.

[0010]

[Embodiment of the Invention]

Below, this invention is explained in detail.

As for poly asparagine acid or its salt (A) which is used for this invention,

General Formula (I)

Here, X, Y, Z: alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, amine, substituted amine

integer of n:3~300

So to be shown, as synthetic method, after designating aspartic acid as N- carboxylic acid anhydrous ones with phosgene, method of polymerizing. Heating aspartic acid, after making poly succinimide, hydrolysis doing with the alkali, method etc which can be known.

poly asparagine acid or its salt which is used for this invention, it is good being something which is produced with no method, following to the known method in accordance with necessary, it can refine.

In addition, sodium, potassium, calcium, magnesium or other alkali metal salt and alkaline earth metal salt, ammonium salt, or methylamine, (mono, di, or tri) ethanolamine, triisopropanolamine or other amine salt etc is used as its salt, it is possible.

[0011]

aspartic acid unit in poly aspartic acid is good with whichever of D isomer, L isomer, DL isomers.

In addition, in connection of polymer chain, the  $\alpha$  of aspartic acid unit with-carboxyl group amide bond and there is a two of amide bond with the  $\beta$ -carboxyl group, but there is not especially restriction in ratio of the  $\alpha$  / the  $\beta$ .

更に、ポリアスパラギン酸の重合度  $n$  としては、3~300 が好ましい。

3 未満では、セメント混和剤の流動効果が充分でなく、またスランプロス抑制効果が充分でなく好ましくない。

また、300 を超えると、共縮合がうまく進まないのが好ましくない。

【0012】

この一般式(I)で示される化合物は、本発明のセメント混和剤を製造する反応工程中のすべての工程で添加しても良いが、一般式(II)及び/または一般式(III)及び/または一般式(IV)で表せられる化合物を仕込んだ後の工程が好ましい。

【0013】

また、一般式(I)で示される化合物は1種類以上組み合わせて使用することができる。

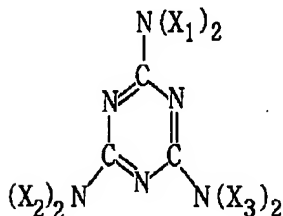
さらには、その添加量は、ポリアスパラギン酸(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)1モルに対して、0.0005~0.3モルが好ましい。

一般式(I)で示される化合物が、0.0005モル未満ではスランプロス抑制効果の発現が少なく好ましくない。

また、0.3モルを超える場合は反応を制御するのが難しくなり、さらには経済的に不利になるために好ましくない。

【0014】

ポリアスパラギン酸またはその塩とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)としては、一般式(II)



で示す化合物、すなわち、メラミン、メチロール基含有メラミン、スルフォメチル基含有メラミン等を用いることができる。

スルフォメチル基含有メラミンの場合は、その塩類も用いることができる。

塩類としては、無機塩類、すなわち、カリウム、

Furthermore, 3 - 300 is desirable as degree of polymerization  $n$  of poly aspartic acid.

Under 3, flow effect of cement mulling agent not to be a satisfactory, in addition the slump loss suppression effect it is not desirable not to be a satisfactory.

In addition, when it exceeds 300, because cocondensation does not advance well, it is not desirable.

【0012】

It is good adding compound which is shown with this General Formula (I), with all step in reaction process which produces cement mulling agent of this invention, but after inserting compound which is displayed with General Formula (II) and/or general formula (III) and/or General Formula (IV) step is desirable.

【0013】

In addition, 1 kind or more combining, you can use compound which is shown with General Formula (I).

Furthermore, as for addition quantity, 0.0005 - 0.3 mole are desirable the poly aspartic acid (A) with monomer where formaldehyde cocondensation is possible (B) vis-a-vis 1 mole.

compound which is shown with General Formula (I), under 0.0005 mole revelation of slump loss suppression effect is not desirable little.

In addition, when it exceeds 0.3 mole, those where reaction is controlled become difficult, furthermore are not desirable because in economical it becomes disadvantageous.

【0014】

monomer where poly asparagine acid or its salt and formaldehyde cocondensation are possible (B) as, General Formula (II)

So compound, namely, melamine, methylol group-containing melamine, sulfo methyl group content melamine etc which is shown can be used.

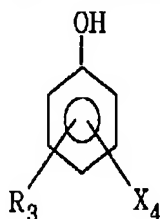
In case of sulfo methyl group content melamine, you can use also its salt.

As salts, inorganic salts, namely, potassium, sodium,

ナトリウム、マグネシウム等のアルカリ金属塩類またはアルカリ土類金属塩類、または有機塩類、すなわち、アンモニウム塩、あるいはモノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩等のアミン塩類、置換アミン塩類等も用いることができる。

【0015】

また、その他として、一般式(III)



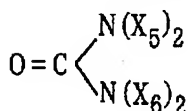
で示す化合物、すなわち、フェノール、またはクレゾールやp-t-ブチルフェノールやp-t-アミルフェノール等のアルキルフェノール類、またはそのスルホン酸類もしくはスルホン酸の塩類等も用いることができる。

塩類としては、一般式(III)と同様に、その無機塩類や有機塩類も用いることができる。

なかでも、フェノール、またはフェノールスルホン酸及びその塩類が経済的にも反応性からも好ましい。

【0016】

さらには、一般式(IV)



で示す化合物、すなわち、尿素、メチロール基含有尿素、スルフォメチル基含有尿素も用いることができる。

スルフォメチル基含有尿素の場合は、一般式(IV)と同様にその無機塩類や有機塩類も用いることができる。

【0017】

さらには、一般式(V)

magnesium or other alkali metal salt or can use alkaline earth metal salt or also organic salts, namely, ammonium salt, or the monoethanolamine salt, diethanolamine salt or other amine salts, substituted amine salts etc.

[0015]

In addition, as in addition, general formula (III)

So compound, namely, phenol, or cresol and p-t-butyl phenol and p-t-amyl phenol or other alkylphenols, which are shown or you can use sulfonic acid or also salts etc of sulfonic acid.

As salts, general formula (III) with in same way, you can use also the inorganic salts and organic salts.

Among them and phenol, or phenol sulfonic acid and its salt in economical and is desirable from reactivity.

[0016]

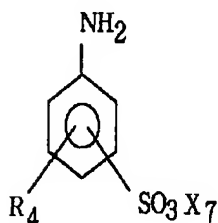
Furthermore, General Formula (IV)

So you can use also compound, namely, urea, methylol group-containing urea, sulfo methyl group content urea which is shown.

In case of sulfo methyl group content urea, General Formula (IV) with you can use also inorganic salts and organic salts in same way.

[0017]

Furthermore, General Formula (V)



で示す化合物、すなわち、スルファニル酸、メタニン酸、オルタニン酸等のアミノベンゼンスルホン酸類、またはその塩類を用いられることができる。

なかでも、スルファニル酸やメタニン酸及びその塩類が、経済的にも反応性からも好ましい。

[0018]

尚、本発明においては、一般式(II)、一般式(III)、一般式(IV)、及び一般式(V)の1種類以上の単量体を組み合わせて用いることができるが、一般式(II)を用いることが経済的にも反応性からも好ましい。

[0019]

スルフォン基を生成する化合物としては、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、二酸化硫黄、発煙硫酸等の公知のスルフォン化剤を用いることができる。

[0020]

これらのスルフォン化剤は、予め一般式(II)、一般式(III)、一般式(IV)に相当する原料にスルフォメチル基を導入する際に用いても良いし、ホルムアルデヒドによる共縮合体を合成したのちに作用させて、共縮合体に直接スルフォメチル基を導入しても良い。

[0021]

メラミンにスルフォメチル基を導入する方法は、公知の方法で行うことができる。

即ち、メラミンにホルムアルデヒドを付加縮合させ、メチロールメラミンとしたのちに、スルフォン化剤を作用させ、水酸基と入れ換えることにより導入することが可能である。

メラミン1モルには6モルのホルムアルデヒドがメチロール基として付加縮合することが知られている。

本発明においては、2モル分のメチロール基は共縮合に用いられる可能性が高いので、最大は残りの4モル分のメチロール基にスルフォメチル基の導入が可能である。

So compound, namely, sulfanilic acid, meta ニン acid、ol タニン acid or other amino benzenesulfonic acid which are shown, or its salt can be used, it is possible.

Even among them, sulfanilic acid and meta ニン acid and its salt, in economical and are desirable from reactivity.

[0018]

Furthermore regarding to this invention, you can use General Formula (II), the general formula (III), General Formula (IV), and combining monomer of 1 kind or more of the General Formula (V), but it uses General Formula (II), in economical and it is undesirable from reactivity.

[0019]

sulfonation agent of sodium sulfite, sodium bisulfite, sodium pyrosulfite, sulfur dioxide, fuming sulfuric acid or other public knowledge can be used as compound which forms sulfone group.

[0020]

When beforehand General Formula (II), general formula (III), introducing sulfo methyl group into starting material which is suitable to General Formula (IV), it is good using these sulfonation agent, and, after synthesizing cocondensate with formaldehyde, operating, it is good introducing sulfo methyl group to cocondensate directly.

[0021]

It does method which introduces sulfo methyl group into melamine, with the known method it is possible.

Namely, to melamine formaldehyde adding condensing, after making the methylol melamine, it introduces it is possible by operating, replacing sulfonation agent with hydroxy group.

To melamine 1 mole formaldehyde of 6 mole it adds condenses it is known as methylol group.

Regarding to this invention, as for methylol group of equivalent to 2 mole because possibility which is used for cocondensation is high, maximum introduction of sulfo methyl group is possible in methylol group of equivalent to remaining 4 mole.

経済的な面及び得られる共縮合物の流動効果を考慮すると、スルフォメチル基の導入量は0.3~4 モルが好ましく、0.5~2 モルの導入がより好ましい。

尿素にスルフォメチル基を導入する場合も同様であり、尿素1モル当たり0.3~2モルの導入量が好ましく、0.5~1.5モルの導入がさらに好ましい。

#### 【0022】

これらのホルムアルデヒド共縮合体を合成するにあたって用いられるホルムアルデヒドは、通常30~60重量%の濃度のものが用いることが可能である。

さらには、必要に応じて、パラホルムを併用することも可能である。

このホルムアルデヒドの使用量は、ポリアスパラギン酸、またはその塩(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)の総モル数の1~6倍モル用いることが好ましい。

経済性や縮合反応の容易さ等を考慮すると1.5~4倍モルを用いることがより好ましい。

#### 【0023】

ホルムアルデヒド共縮合反応は pH4~12 の範囲、いわゆる弱酸性領域から塩基性領域の通常の方法で行う。

pH4 以下の場合には縮合反応が急激に進行しゲル化する場合がある等、反応を制御するのが難しくなるために好ましくない。

また、ホルムアルデヒドの添加は、予め反応装置内に仕込んでおいても良いし、ホルマリンを滴下して反応させても良い。

#### 【0024】

本発明における混和剤を構成する化合物の組成は重要である。

すなわち、ポリアスパラギン酸、またはその塩(A):ポリアスパラギン酸、またはその塩(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B):スルフォン基を生成する化合物(C):ホルムアルデヒドのモル比率は、(0.0005~0.3):1:(0.3~4):(1~6)であることが好ましい。

さらに好ましくは(0.005~0.1):1:(0.5~2):(1.5~4)が好適である。

remaining 4 mole.

When economic aspect and flow effect of co-condensate which is acquired are considered, introduced amount of sulfo methyl group 0.3 - 4 mole is desirable, introduction of 0.5 - 2 mole is more desirable.

When sulfo methyl group is introduced into urea, being similar, introduced amount of urea per mole 0.3~2 mole is desirable, introduction of 0.5 - 1.5 mole furthermore is desirable.

#### 【0022】

When these formaldehyde cocondensate are synthesized, those of concentration of usually 30 -60 weight% use formaldehyde which is used, it is possible .

Furthermore, also it is possible to jointly use according to need, paraformaldehyde.

poly aspartic acid, or its salt (A) with 1 - 6-fold mol of total number of moles of monomer (B) where formaldehyde cocondensation is possible it uses amount used of this formaldehyde, it is desirable .

When economy and ease etc of condensation reaction are considered, 1.5 - 4-fold mol is used, it is more desirable .

#### 【0023】

Range of pH 4~12, from so-called weak acidity territory it does formaldehyde cocondensation with the conventional method of basic domain.

In case of pH 4 or less condensation reaction advances suddenly and such as are times when gelation it does, because those where reaction is controlled become difficult is not desirable.

In addition, it is good inserting addition of formaldehyde, inside the reactor beforehand and, dripping formalin, it is good reacting.

#### 【0024】

composition of compound which forms mulling agent in this invention is important.

namely, poly aspartic acid, or its salt (A):poly aspartic acid, or its salt (A) with mole ratio of compound (C):formaldehyde which forms monomer (B):sulfone group where formaldehyde cocondensation is possible (0.0005 - 0.3): 1: (0.3 - 4): is (1 - 6), it is desirable .

Furthermore preferably (0.005 - 0.1): 1: (0.5 - 2): (1.5 - 4) is ideal.

[0025]

次に、本発明における混和剤の具体的な製造方法の例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

具体例 1

ホルムアルデヒド及び水を、攪拌機、温度計、還流管、滴下漏斗のついた 4 つ口フラスコに仕込み、ポリアスパラギン酸またはその塩(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)で示される化合物を添加する。

反応器内温を 60~90 deg C に昇温した後、塩基性下で 0.5~2 時間反応させる。

次に、ポリアスパラギン酸またはその塩(A)で示される化合物を仕込み、さらに 60~90 deg C で 0.5~2 時間反応させ、次に 30~50 deg C に冷却する。

さらに、スルホン基を生成する化合物(C)を添加し、60~90 deg C で 0.5~3 時間反応させる。

さらには系内を弱酸性にして 50~80 deg C で溶液の粘度が所定の値に到達するまで反応を進める。

溶液の粘度が所定の値に到達したら、中和して反応を停止させる。

反応を停止させる所定の粘度は、溶液の不揮発分によって異なるが、不揮発分が 35% のとき、B 型粘度計での測定値が 10~500cp/25 deg C が好ましく、15~300cp/25 deg C がさらに好ましい。

粘度がこの範囲以外の時、得られた共縮合物をセメント組成物に添加しても、流動効果及びスランプロス抑制効果が十分に発揮されない場合がある。

[0026]

このポリアスパラギン酸またはその塩(A)で示される化合物は、本願発明のセメント混和剤を製造する反応工程中のすべて工程で添加することができるが、ポリアスパラギン酸またはその塩(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)で示される化合物を仕込んだ後の工程に添加することが好ましい。

すなわち、ポリアスパラギン酸またはその塩(A)とホルムアルデヒド共縮合が可能な単量体(B)で示される化合物を添加して昇温中の分散状態でも良いし、塩基性条件での反応中や反応後、さらにはスルホン基を生成する化合物(C)の仕込みの前後でも良いし、pH を弱酸性領域

[0025]

Next, example of exemplary manufacturing method of mulling agent in this invention is shown below, but this invention is not something which is limited in this.

embodiment 1

formaldehyde and water, are inserted in 4-neck flask where stirrer, thermometer, circulation tube, dropping funnel is attached, poly asparagine acid or its salt (A) with compound which is shown with monomer (B) where formaldehyde cocondensation is possible is added.

In warm 60 - 90 deg C inside reactor temperature rise after doing, 0.5 - 2 hours it reacts under basic.

Next, you insert compound which is shown with poly asparagine acid or its salt (A), furthermore 0.5 - 2 hours react with 60 - 90 deg C, next cool in 30 - 50 deg C.

Furthermore, it adds compound (C) which forms sulfone group, 0.5 - 3 hours reacts with 60 - 90 deg C.

Furthermore until with 50 - 80 deg C viscosity of solution arrives in specified value, with inside of system as weak acidity reaction is advanced.

When viscosity of solution arrives in specified value, neutralizing, it stops reaction.

predetermined viscosity which stops reaction differs in nonvolatile fraction of solution, but when nonvolatile fraction is 35%, measured value with B type viscometer 10 - 500 cp/25 deg C is desirable, 15 - 300 cp/25 deg C furthermore are desirable.

When viscosity is other than this range, adding co-condensate which is acquired to cement composition, there are times when flow effect or slump loss suppression effect are not shown in satisfactory.

[0026]

In reaction process which produces cement mulling agent of invention of this application it can add the compound which is shown with this poly asparagine acid or its salt (A), entirely with step, but poly asparagine acid or its salt (A) with after inserting compound which is shown with monomer (B) where formaldehyde cocondensation is possible it adds to step it is desirable.

namely, poly asparagine acid or its salt (A) with adding compound which is shown with monomer (B) where formaldehyde cocondensation is possible it is good even with the dispersed form in temperature rise and, while reacting with basic condition and after reacting, furthermore it is good even at front and back of addition of compound (C) which

に調整する直前及び直後に添加しても良い。

また、冷却の目的で仕込み水を各工程に分割しても良いし、各化合物の添加を分割添加することもできる。

さらには、各化合物の添加順序を変更してもよい。

#### 【0027】

本発明のセメント混和剤は、従来から知られている他の減水剤、AE 減水剤、高性能減水剤、高性能 AE 減水剤との併用も可能である。

すなわち、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド高縮合物の塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物の塩、アミノスルホン酸縮合物の塩、リグニンスルホン酸塩、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸系減水剤、アルカリ加水分解型減水剤、徐放型高性能減水剤等と併用することができる。

#### 【0028】

本発明の混和剤の使用法に関しては、その他公知のセメント混和剤、例えば空気連行剤、消泡剤、凝結促進剤、凝結遅延剤、防錆剤、防腐剤、防水剤、強度促進剤等との併用も可能である。

また、その使用法は、通常混練水中に混合してセメント組成物に添加するが、セメント組成物の調製時に一度に添加する方法または分割して添加する方法、練り混ぜ後のセメント組成物に後添加する方法等、何れでも良い。

本発明に係る混和剤は、配合やセメント組成物の用途によって異なるが、セメントに対し固形分換算で、通常 0.01~2.0 重量%、好ましくは、0.05~1.0 重量%の割合で使用される。

使用量が少なすぎると、分散流動性が低下し、また、スランプロス防止効果も低下する傾向を示す。

逆に使用量が多すぎると、材料分離を引き起こして均質な硬化体を得難くなる傾向を示し、また経済的にも不利になり好ましくない。

#### 【0029】

forms sulfone group and, immediately before adjusting pH weak acidity territory and it is good adding immediately after.

In addition, it is good dividing addition water to each step with objective of cooling and, can add each compound fractional addition also to do.

Furthermore, it is possible to modify addition sequence of each compound.

#### [0027]

cement mulling agent of this invention combined use with other dewatering agent, AE dewatering agent, high performance dewatering agent, high performance AE dewatering agent which is known from until recently is possible.

namely,  $\beta$ -naphthalene sulfonic acid formaldehyde high condensate it can jointly use with salt, lignin sulfonic acid salt, hydroxy carboxylic acid, polycarboxylic acid dewatering agent, alkali hydrolysis type dewatering agent, controlled release type high performance dewatering agent etc of salt, amino sulfonic acid condensate of salt, melamine sulfonic acid formaldehyde condensate.

#### [0028]

In regard to method of use of mulling agent of this invention, in addition also combined use with cement mulling agent, for example air taking agent, foam inhibitor, cementation promotion medicine, cementation lag medicine and rust inhibitor, antiseptic, water repellent, intensity promoter etc of public knowledge is possible.

In addition, usually mixing in kneading water, it adds method of use, to the cement composition, but method which is added at one time when manufacturing the cement composition or dividing, method of adding. It is good to cement composition after mixing, whichever such as method which post addition is done.

mulling agent which relates to this invention differs in application of combination and cement composition, but with solid fraction conversion, it is used at ratio of usually 0.01 - 2.0 weight%, preferably, 0.05~1.0 weight% vis-a-vis cement.

When amount used is too little, disperse flow property decreases, in addition, the tendency where slump loss prevention effect decreases is shown.

When amount used is many conversely, causing material separation, uniform cured object it shows tendency which becomes rare, in addition even in economical becomes disadvantageous and is not desirable.

#### [0029]

本発明に係わるセメント混和剤は、各種ポルトランドセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカセメント、各種混合セメント等を用いて調製されるコンクリートやモルタルに適用することができる。

#### 【0030】

本発明のセメント混和剤が、優れた流動効果とスランプロス抑制効果及び材料分離抵抗性を示す理由は明かではないが、次のように推測される。

すなわち、本発明の混和剤は分子中に有するスルホン基、及びカルボキシル基の電氣的反発力によってセメント粒子の分散性を高める。

また、本発明の混和剤はセメント粒子に吸着した際に、分子内に有するアスパラギン酸側鎖がセメント粒子の外側に伸びると考えられる。

この外側に伸びたポリアスパラギン酸側鎖のまわりに水和層が形成され、これに伴う立体障害効果によってセメント粒子の分散性を長時間保持し、スランプロスを抑制すると思われる。

さらには、ポリカルボン酸系減水剤の様に、オキシアルキレン基を有しない為に、空気連行性を示さないと予想される。

それゆえ、本発明の混和剤は優れた分散性能、スランプロス抑制効果ならびに材料分離抵抗性を併せもっている。

#### 【0031】

本願発明の混和剤について、以下の実施例にてさらに詳しく説明するが、本願発明はこれに限定されるものではない。

また、以下に数値の単位として記載する%または部は、特に記載がなければ、全て重量%または重量部である。

#### 【0032】

##### 【実施例】

##### 製造例 1

##### ポリアスパラギン酸の合成

2L のセパラルフラスコに L-アスパラギン酸 300g、およびポリリン酸 128g をとり、減圧下で 200 deg C に加熱して、脱水を伴いながら 2 時間反応を行った。

反応終了後、生成物をジメチルホルムアミド 2L に溶解し、約 5 倍量の水中に再沈殿させること

It can apply cement mulling agent which relates to this invention, to concrete and mortar which are manufactured making use of various portland cement, fly ash cement, slag cement, silica cement, various mulled cement etc.

#### [0030]

cement mulling agent of this invention, as for flow effect which is superior and reason which shows slump loss suppression effect and material separation resistance is not clear. Following way it is presumed.

mulling agent of namely, this invention raises dispersibility of cement particle with electrical repulsive force of sulfone group, and carboxyl group which it possesses in molecule.

In addition, mulling agent of this invention is thought that occasion where it adsorbs into cement particle, aspartic acid side chain which it possesses in intramolecular extends to outside of cement particle.

hydration layer is formed around poly aspartic acid side chain which extends to this outside, dispersibility of cement particle lengthily hold is done with steric hindrance effect which accompanies this, is thought that slump loss is controlled.

Furthermore, like polycarboxylic acid dewatering agent, it is expected that because it does not possess oxyalkylene group, air permeability is not shown.

Consequently, mulling agent of this invention to adjust dispersing performance, slump loss suppression effect and material separation resistance which are superior, it has.

#### [0031]

Concerning mulling agent of invention of this application, furthermore you explain in detail with Working Example below, but invention of this application is not something which is limited in this.

In addition, below states % or section, as unit of numerical value if there is not especially statement, is all weight% or parts by weight.

#### [0032]

##### [Working Example(s)]

##### Production Example 1

##### Synthesis of poly aspartic acid

While taking L-aspartic acid 300g, and polyphosphoric acid 128g in separable flask of 2 L, heating to 200 deg C under vacuum, accompanying dehydration it did 2 hours reactions.

After reaction termination, it melted product in dimethylformamide 2L, it refined approximately 5-fold



により精製し、白色粉末状のポリコハク酸イミドを得た(収率 95%)。

得られたポリコハク酸イミドを水中に懸濁し、そこへ水酸化ナトリウム水溶液を滴下していくことによりポリコハク酸イミドを加水分解し、反応溶液をメタノール中へ投入し、再沈殿させることによりポリアスパラギン酸ナトリウム塩を得た。

使用したポリコハク酸イミドの分子量や加水分解の条件(温度、時間、濃度等)を変えることにより、分子量の異なる数種類(重合度 n:10、32、80 であり、重量平均分子量で表すとそれぞれ:1200、3700、9100)のポリアスパラギン酸ナトリウムを得た。

#### 縮合物の合成

メラミン 0.52 モル(65.5 部)、37%ホルマリン 3.0 モル(243.2 部)、水 250.0 部を攪拌機、温度計、還流管、滴下漏斗のついた 4 つ口フラスコに仕込み、攪拌混合した。

これを 65 deg C まで昇温した後に 25%水酸化ナトリウム水溶液で pH11.5 とし、65 deg C で 1 時間反応させた。

これに尿素 0.2 モル(12.0 部)及びスルファニン酸 0.15 モル(26.0 部)を添加し、70 deg C でさらに 1 時間反応させた。

次に水 209.0 部を投入すると同時に 45 deg C まで冷却した後、フェノール 0.13 モル(15.2 部)を滴下漏斗を用いて 30 分かけて投入した。

投入終了後、60 deg C で 1 時間反応させた。

続いて、上記記載の方法で合成したポリアスパラギン酸(重量平均分子量 9100)を 0.03 モル(273.0 部)、水 381.0 部、無水重亜硫酸ナトリウム 0.53 モル(55.1 部)を投入し、80 deg C で 1 時間反応させた。

60 deg C まで冷却した後、40%硫酸で pH6.0 にし、65 deg C に昇温して反応させ、反応溶液の粘度が 70cp/25 deg C になった時点で、25%水酸化ナトリウム水溶液で中和して反応を停止させ、得られた生成物を縮合物 1 とした。

この組成及び物性値を表 1 に示す。

【0033】

#### 製造例 2

水 647.8 部、37%ホルマリン 3.1 モル(251.4 部)を攪拌機、温度計、還流管のついた 4 つ口フラスコ

amount by reprecipitate doing in underwater, acquired the poly succinimide of white powder (yield 95% ).

poly succinimide which it acquires suspension was done in underwater, the poly succinimide hydrolysis was done by dripping sodium hydroxide water solution to there, the reaction solution was thrown to in methanol, poly aspartic acid sodium salt was acquired by reprecipitate doing.

poly aspartic acid sodium of several types (When with degree of polymerization n:1 0, 3 2, 80 , you display with weight average molecular weight, each one: 120 0, 3700 and 9100) where molecular weight differs depending upon the molecular weight of poly succinimide which you use and changing condition (temperature、 time and concentration etc) of the hydrolysis, was acquired.

#### Synthesis of condensate

melamine 0.52 mole (65.5 part ), 37% formalin 3.0 mole (243.2 part ), you inserted water 250.0 part in 4-neck flask where stirrer、 thermometer、 circulation tube、 dropping funnel is attached, it agitated mixed.

This to 65 deg C temperature rise after doing, it made pH 11.5 with 25% sodium hydroxide water solution, 1 hour reacted with 65 deg C.

urea 0.2 mole (12.0 part ) and it added sulfanilic acid 0.1 5 mole (26.0 part ) in this, furthermore 1 hour reacted with 70 deg C.

When water 209.0 part is thrown next, simultaneously aftercooling, 30 min applying phenol 0.1 3 mole (15.2 part ) to 45 deg C making use of the dropping funnel, it threw.

After throwing ending, 1 hour it reacted with 60 deg C.

Consequently, poly aspartic acid (weight average molecular weight 9100 ) which is synthesized with method which is stated on description above 0.03 mole (273.0 part ), it threw water 381.0 part、 anhydride sodium bisulfite 0.53 mole (55.1 part ), 1 hour reacted with 80 deg C.

To 60 deg C after cooling, with 40% sulfuric acid making pH 6.0, temperature rise doing in 65 deg C and reacted, with time point viscosity of reaction solution 70 cp/25 deg C ago, neutralizing with 25% sodium hydroxide water solution, stopping reaction, it designated product which it acquires as condensate 1.

This composition and property value are shown in Table 1.

【0033】

#### Production Example 2

You inserted water 647.8 part、 37% formalin 3.1 mole (251.4 part ) in 4 -neck flask where stirrer、 thermometer、

スコに仕込み、攪拌混合した。

このフラスコ中にメラミン 0.7 モル(88.2 部)、尿素 0.1 モル(6.0 部)、スルファニル酸 0.2 モル(34.6 部)、ピロ亜硫酸ナトリウム 0.5 モル(95.0 部)を攪拌下で添加した。

このものを 75 deg C まで昇温し、透明液体となったことを確認した後に、製造例 1 で使用したポリアスパラギン酸(重量平均分子量 9100)を 0.013 モル(117.3 部)添加後、25%水酸化ナトリウム水溶液で pH11 とし、75 deg C で 2 時間反応させた。

フリーの亜硫酸イオンが消失したことを確認した後に、60 deg C まで冷却した。

次に 40%硫酸で pH6.0 にし、60 deg C で反応を進め、反応溶液の粘度が 120cp/25 deg C になった時点で、25%水酸化ナトリウム水溶液で中和して反応を停止させ、得られた生成物を縮合物 2 とした。

この組成及び物性値を表 1 に示す。

【0034】

#### 製造例 3

水 470.0 部、37%ホルマリン 2.8 モル(227.0 部)を攪拌機、温度計、還流管のついた 4 つ口フラスコに仕込み、攪拌混合した。

このフラスコ中にメラミン 1.0 モル(126.0 部)を攪拌下で添加する。

このものを 70 deg C まで昇温し、透明液体となったことを確認した後に、製造例 1 で使用したポリアスパラギン酸(重量平均分子量 9100)を 0.004 モル(36.4 部)25%水酸化ナトリウム水溶液で pH11 とし、70 deg C で 1 時間反応させた。

次に 55 deg C まで冷却し、無水重亜硫酸ナトリウム 0.8(83.2 部)を添加した。

無水重亜硫酸ナトリウムの添加により内温は上昇するが、さらに 80 deg C まで昇温した。

80 deg C で反応を続行し、フリーの亜硫酸イオンが消失したことを確認した後に、60 deg C まで冷却した。

次に 40%硫酸で pH6.0 にし、60 deg C で反応を進め、反応溶液の粘度が 60cp/25 deg C になった時点で、25%水酸化ナトリウム水溶液で中和して反応を停止させ、得られた生成物を縮合物 3 とした。

circulation tube is attached, it agitated mixed.

In this flask melamine 0.7 mole (88.2 part ), urea 0.1 mole (6.0 part ), sulfanilic acid 0.2 mole (34.6 part ), sodium pyrosulfite 0.5 mole (95.0 part ) was added under agitating.

After temperature rise it did this to 75 deg C, became transparent liquid and verifying, 0.013 mole (117.3 part ) additions later, it designated the poly aspartic acid (weight average molecular weight 9100 ) which is used with Production Example 1 as pH 11 with 25% sodium hydroxide water solution, 2 hours reacted with 75 deg C.

sulfite ion of free disappeared after verifying , cooled to 60 deg C.

With 40% sulfuric acid it made next pH 6.0, advanced reaction with 60 deg C, with time point where viscosity of reaction solution becomes 120 cp/25 deg C, neutralizing with 25% sodium hydroxide water solution, stopping reaction, it designated product which it acquires as condensate 2.

This composition and property value are shown in Table 1.

[0034]

#### Production Example 3

You inserted water 470.0 part, 37% formalin 2.8 mole (227.0 part ) in 4 -neck flask where stirrer, thermometer, circulation tube is attached, it agitated mixed.

In this flask melamine 1.0 mole (126.0 part ) is added under agitating.

After temperature rise it did this to 70 deg C, became transparent liquid and verifying, 0.004 mole (36.4 part ) it designated poly aspartic acid (weight average molecular weight 9100 ) which is used with Production Example 1 as pH 11 with 25% sodium hydroxide water solution, 1 hour reacted with 70 deg C.

It cooled next to 55 deg C, added anhydride sodium bisulfite 0.8 (83.2 part ).

internal temperature rises with addition of anhydride sodium bisulfite, but furthermore the temperature rise it did to 80 deg C.

Reaction was continued with 80 deg C, sulfite ion of free disappeared after verifying , cooled to 60 deg C.

With 40% sulfuric acid it made next pH 6.0, advanced reaction with 60 deg C, with time point where viscosity of reaction solution becomes 60 cp/25 deg C, neutralizing with 25% sodium hydroxide water solution, stopping reaction, it designated product which it acquires as condensate 3.

この組成及び物性値を表 1 に示す。

【0035】

製造例 4~5

製造例 1 と同様の方法で、表 1 に示すように化合物の組成を変えて、縮合を試みた。

その結果、縮合物 4~5 を得た。

【0036】

製造例 6~7

製造例 2 と同様の方法で、表 1 に示すように化合物の組成を変えて、縮合を試みた。

その結果、縮合物 6~7 を得た。

【0037】

製造例 8~9

製造例 3 と同様の方法で、表 1 に示すように化合物の組成を変えて、縮合を試みた。

その結果、縮合物 8~9 を得た。

【0038】

製造例 10

一般式(I)で示される化合物を用いなかった以外は、製造例 1 と同様の方法で、表 1 に示すように化合物の組成を変えて、縮合を試みた。

その結果、縮合物 10 を得た。

【0039】

製造例 11

製造例 1 と同様の方法で、表 1 に示すように化合物の組成を変えて、縮合を試みた。

その結果、縮合物 11 を得た。

【0040】

製造例 12

製造例 2 と同様の方法で、表 1 に示すように化合物の組成を変えて、縮合を試みた。

その結果、縮合物 12 を得た。

【0041】

This composition and property value are shown in Table 1.

[0035]

Production Example 4~5

As with method which is similar to Production Example 1, shown in Table 1, changing composition of compound, you tried condensation.

As a result, condensate 4~5 was acquired.

[0036]

Production Example 6~7

As with method which is similar to Production Example 2, shown in Table 1, changing composition of compound, you tried condensation.

As a result, condensate 6~7 was acquired.

[0037]

Production Example 8~9

As with method which is similar to Production Example 3, shown in Table 1, changing composition of compound, you tried condensation.

As a result, condensate 8~9 was acquired.

[0038]

Production Example 10

Besides compound which is shown with General Formula (I) is not used, as with method which is similar to Production Example 1, shown in Table 1, changing composition of compound, you tried condensation.

As a result, condensate 10 was acquired.

[0039]

Production Example 11

As with method which is similar to Production Example 1, shown in Table 1, changing composition of compound, you tried condensation.

As a result, condensate 11 was acquired.

[0040]

Production Example 12

As with method which is similar to Production Example 2, shown in Table 1, changing composition of compound, you tried condensation.

As a result, condensate 12 was acquired.

[0041]

【表 1】

[Table 1]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12
共縮合物NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	pAsp (10)				0.06		0.10		0.07			
	pAsp (32)			0.10		0.001		0.002				0.08
	pAsp (80)	0.08	0.013	0.004							0.1	
B	メラミン	0.52	0.70	1.00	0.25	0.80	0.67	0.67	1.00	0.75	0.52	0.52
	スルホン化尿素				0.25				0.25			
	フェノール	0.13			0.10	0.10				0.20	0.20	
	尿素	0.20	0.10		0.15		0.20	0.13		0.13	0.13	
	スルホン化尿素				0.25	0.10		0.20				
	スルフェニル酸	0.15	0.20				0.13			0.15	0.15	
	メタニル酸				0.25							
	B群のTOTAL	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
C	重亜硫酸ナトリウム	0.53		0.80	0.50	1.00		0.53	0.50	0.50	0.53	0.35
	亜硫酸ナトリウム				0.50			0.50				
	ピロ亜硫酸ナトリウム		0.50				0.70		0.10			
	ホルムアルデヒド	3.00	3.10	2.80	2.00	2.80	2.00	3.10	3.00	2.50	3.33	3.33
	樹脂濃度 (%)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	粘度 (cps/25℃)	64	103	49	58	35	30	72	41	55	88	121

※ 表中の、pAspはポリアスバラギン酸を意味し、カッコ内の数字は用いたポリアスバラギン酸の重合度nを示す。

【0042】

【実施例】

実施例 1

50 リットルの強制 2 軸型コンクリートミキサーを用い、表 2 に示す配合に基づき、40 リットルの練り上がり量となるようにセメント、粗骨材、製造例 1 により得られた縮合物 1 と水を投入し、90 秒間練り混ぜを行い、さらに粗骨材を投入し、3 分間混練した。

スランプ 18cm、空気量 3% の高流動コンクリートを調製した。

目標の空気量にする為、連行空気量が不足した場合は山宗化学(株)社製空気連行剤ヴィンソルを使用し、空気量が入りすぎた場合は消泡剤としてホクコン産業(株)社製のデクレライト 850 を用いて調整した。

練り上がり後、30 分毎に 90 分後までスランプ、スランプフローの経時変化を測定した。

また、圧縮強度はφ10cm×高さ20cmの円柱型

【0042】

【Working Example(s)】

Working Example 1

In order to reach kneading rising quantity of 40 liter making use of forced dual shaft type concrete mixer of 50 liter, on basis of combination which is shown in Table 2, it threw condensate 1 and water which are acquired with cement, coarse aggregate. Production Example 1 did 90 second mixings, furthermore threw the coarse aggregate, 3 min kneaded.

high flow concrete of slump 18 cm, amount of air 3% was manufactured.

In order to make amount of air of goal, when taking amount of air becomes insufficient, you used crest sect chemistry Ltd. supplied air taking agent Vinsol, when the amount of air enters too much, you adjusted making use of Derrick light 850 of ホクコン産業(株) industry Ltd. supplied as foam inhibitor.

After kneading to rise, in every 30 min change over time of slump, slump flow was measured to 90 min later.

In addition, compressive strength produced cylindrical test

供試体を作製し、1 日、7 日、28 日で測定した。

また、材料分離抵抗性に関しては、スランプフロー測定時に骨材の移動の度合いを目視で観察し、◎、○、△、×の相対評価を行った。

尚、スランプ、空気量、凝結時間及び圧縮強度の測定方法、並びに圧縮強度用供試体の作製方法はすべて日本工業規格(JIS-A6204)に準拠して行った。

結果を表 3 に示す。

【0043】

【表 2】

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m³)				目標 空気量 (%)
		C	W	S	G	
33	40	533	176	643	1013	3

sample of the;ph 10 cm X height 20 cm, 1 day、7 day、measured in 28 days.

In addition, at time of slump flow measurement extent of movement of aggregate was observed with visual in regard to material separation resistance,\*, 0, \*, relative evaluation of X was done.

Furthermore conforming to all Japan Industrial Standard (JIS-A6204 ), it did measurement method、 of slump、 amount of air、 setting time and compressive strength and preparation method of test sample for compressive strength.

Result is shown in Table 3.

[0043]

[Table 2]

W/C: 水/セメント (重量%)						
W/C: water /cement (weight%)						
s/a: 細骨材/(細骨材+粗骨材) (容量%)						
s/a: fine aggregate/ (fine aggregate + coarse aggregate ) (volume % )						
C: セ	メント					
C: セ	Men jp7					

S: 細骨材

S: fine aggregate

G: 粗骨材

G: coarse aggregate

【0044】

[0044]

コンクリート混練用材料 セメント:三種混合普通ポルトランドセメント(三菱マテリアル(株)、秩		
Mitsubishi Materials Corp. (DB 69-053-6867 ), Chichino material cement:three kinds mixture for concrete kneading normally portland cement		
父小野田(株)、(株)トクヤマ 比重=3.16 細骨材:広島県加茂郡河内町入野産風化花崗岩系山砂 比重=2. 粗骨材:山口県下関市大字石原字壁石産硬質砂岩碎石		57
Father Onoda Ltd., Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716 )) density=3.16 fine aggregate:Hiroshima Prefecture Kamo Gun Kawachi town Irino product weathering granite pit sand density=2. coarse		57

aggregate:Yamaguchi Prefecture Shimonoseki City Oaza Ishihara letter wall stone product hard sandstone crushed rock					
砕石5号:砕石6号=1:1 比重=2.69					
crushed rock 5 number:crushed rock 6 number = 1:1 density=2.69					

【0045】

実施例 2~9

縮合物 2~13 を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 3 に示す。

【0046】

比較例 1~3

縮合物 10~12 を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 3 に示す。

【0047】

比較例 4~8

比較対照用の減水剤として、市販の高性能減水剤であるメルフロー40(三井東圧化学(株):メラミン系)、マイティー150(花王(株):ナフタレン系)、パリックFP200U(藤沢薬品工業(株):アミノスルホン酸系)、高性能 AE 減水剤である徐放型のマイティー2000WH(花王(株):ナフタレン系+活性持続物質)、チューポール HP-8(竹本油脂(株):ポリカルボン酸系)を用いて、実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 3 に示す。

【0048】

【表 3】

【0045】

Working Example 2~9

Other than using condensate 2~13, operation of being similar to the Working Example 1 was done.

Result is shown in Table 3.

【0046】

Comparative Example 1~3

Other than using condensate 10~12, operation of being similar to the Working Example 1 was done.

Result is shown in Table 3.

【0047】

Comparative Example 4~8

Operation of being similar to Working Example 1 as dewatering agent for the comparative reference,  $\times$  jp11 flow 40 which is a commercial high performance dewatering agent (Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982 ):melamine ), Mighty—150 (Kao Corporation (DB 69-053-5703 ):naphthalene system), Paris つく FP 200U (Fujisawa Pharmaceutical Co. Ltd. (DB 69-055-6162 ) Ltd.: amino sulfonic acid system), Mighty—2000WH of controlled release type which is a high performance AE dewatering agent (Kao Corporation (DB 69-053-5703 ):naphthalene system +activity persistent substance ), making use of jp8 ゆー pole HP-8 (Takemoto Oil & Fat Co. Ltd. (DB 69-057-8794 ):polycarboxylic acid system), was done.

Result is shown in Table 3.

【0048】

[Table 3]

	セメント 混和剤	添加量 (%)	スランプフロー (cm)				フロー 残存率 (%)	圧縮強度 (MPa)			材料 分離 抵抗性
			0分	30分	60分	90分		1日	7日	28日	
実施例 1	縮合物 1	0.46	60	54	49	46	76.7	18.0	52.9	62.4	○
" 2	" 2	0.48	60	54	49	47	78.3	18.1	53.1	62.5	◎
" 3	" 3	0.50	60	54	50	47	76.7	18.3	53.0	63.1	○
" 4	" 4	0.39	62	57	54	49	79.0	19.1	54.1	63.0	◎
" 5	" 5	0.43	61	56	52	49	80.3	19.3	54.8	63.5	◎
" 6	" 6	0.40	62	58	55	50	80.6	19.1	54.3	63.4	◎
" 7	" 7	0.43	61	56	53	48	78.7	19.6	55.1	64.1	◎
" 8	" 8	0.40	61	58	54	49	80.3	19.2	55.0	63.8	◎
" 9	" 9	0.45	60	56	50	48	80.0	19.6	55.1	64.2	◎
比較例 1	縮合物 10	1.00	61	52	43	38	62.2	19.4	53.3	64.0	○
" 2	" 11	3.00	直立	直立	直立	直立	—	—	—	—	—
" 3	" 12	3.00	直立	直立	直立	直立	—	—	—	—	—
" 4	マルマ-40	1.00	59	49	43	35	59.3	19.3	53.1	64.5	○
" 5	マイティ-150	1.05	60	48	42	34	56.7	16.7	53.1	63.2	△
" 6	ポリック PP200U	0.65	60	52	45	39	65.0	16.9	53.7	62.5	△
" 7	マイティ-2000NH	0.70	59	53	47	42	71.2	16.3	52.9	61.9	△
" 8	チューブ-8 BP-8	0.50	61	55	50	41	67.2	17.2	54.6	64.3	△

※ 添加量は、セメントに対する混和剤の固形分量 (%)

[0049]

#### 【発明の効果】

実施例及び比較例から明らかであるように、本願発明によって得られるセメント混和剤は、既存のセメント減水剤に比較して、低添加量で高い流動効果を示し、フローの残存率が高く、且つ 1 日強度が優れるという特性を有する。

すなわち、モルタル、コンクリートなどのセメント組成物に対して、硬化遅延をもたらすことなく、高い初期流動性と優れたスランプ保持性を有する。

更には、材料分離抵抗性にも優れる。

それ故、本願発明によって得られるセメント混和剤を土木や建築関係の工事等に使用した場合に、作業性を著しく改善することができる。

[0049]

#### [Effects of the Invention]

As been clear from Working Example and Comparative Example, cement mulling agent which is acquired with the invention of this application by comparison with existing cement dewatering agent, shows high flow effect with the low addition quantity, residue ratio of flow is high, it possesses characteristic that at same time 1 day intensity is superior.

High initial stage flow property it possesses slump retention which is superior vis-a-vis the namely, mortar, concrete or other cement composition, without bringing curing delay.

Furthermore, it is superior even in material separation resistance.

Therefore, when cement mulling agent which is acquired with invention of this application you use for civil engineering and construction etc related to construction, workability can be improved considerably.